



Universiteit  
Leiden  
The Netherlands

## Photoinduced processes in dye-sensitized photoanodes under the spotlight: a multiscale in silico investigation

Menzel, J.P.

### Citation

Menzel, J. P. (2022, March 3). *Photoinduced processes in dye-sensitized photoanodes under the spotlight: a multiscale in silico investigation*.

Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3278038>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3278038>

**Note:** To cite this publication please use the final published version (if applicable).

# Zusammenfassung

---

Die Geschwindigkeit der technologischen Entwicklung, Produktivitätssteigerung und des Bevölkerungsanstiegs hat seit Beginn der industriellen Revolution zuvor unerreichbare Werte erzielt. Dieser Anstieg wurde jedoch durch Ausbeutung begrenzter fossiler, vor Jahrmlionen durch natürliche Photosynthese fixierter, kohlenstoffbasierter und Kohlendioxid emittierender Brennstoffe erkauft. Da diese Ressourcen nicht nur begrenzt sind, sondern das durch ihre Verbrennung ansteigende CO<sub>2</sub>-Niveau in der Atmosphäre auch eng mit dem Klimawandel verbunden ist - mit katastrophalen Folgen für das Ökosystem und unseren eigenen Lebensraum - ist der Austausch fossiler durch erneuerbare Rohstoffe unverzichtbar, um die Folgen des Klimawandels zu begrenzen.

**Kapitel 1** dieser Arbeit beschäftigt sich mit dieser Problematik und der möglichen Nutzung von Solarenergie zur CO<sub>2</sub>-neutralen Synthese von Brennstoffen: Eine Einführung in natürliche und künstliche Photosynthese zeigt deren Parallelen und zugrundeliegende Prozesse auf. Farbstoffbasierte Photoelektrochemische Zellen (DS-PECs) sind vielversprechende Kandidaten zur CO<sub>2</sub>-neutralen Herstellung von Brennstoffen auf Solarbasis, deren Effizienz allerdings bisher zur Aufskalierung und kostengünstigen industriellen Fertigung zu gering bleibt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung lichtinduzierter Vorgänge in DS-PECs durch computergestützte Untersuchungen und empfiehlt potenzielle Komponenten mit verbesserten Eigenschaften.

Durch die großen zeitlichen, räumlichen und materiellen Unterschiede innerhalb dieser komplexen Zellen wird eine breite Auswahl von Computermethoden genutzt, um diese Größenordnungen zu überbrücken. **Kapitel 2** gibt einen Überblick über deren theoretische Hintergründe, beginnend bei der Born-Oppenheimer Näherung, über DFT und semi-empirische Methoden, mit deren Hilfe ausgedehnte Simulationen von DS-PEC Komponenten möglich werden, zu nicht-adiabatischen

Moleküldynamiksimulationen wie Ehrenfestdynamik und semiklassischer AO-MO Propagation, welche Simulationen lichtinduzierter Prozesse in Echtzeit erlauben.

Verbesserungen von DS-PECs sind nur möglich, wenn die zugrunde liegenden Prozesse aufgeklärt und verstanden sind. Ein wichtiger Schritt innerhalb natürlicher sowie künstlicher Photosynthese ist die lichtinduzierte Ladungstrennung, für die in zunehmenden Maß Hinweise darauf hindeuten, dass in diesem ultraschnellen Prozess Resonanzen zwischen den Frequenzen spezifischer nuklearer Schwingungen und der kohärenten Überlagerung von exzitonischem und ladungstrenntem Elektronenzustand, sogenannter vibronischer Kopplung, involviert sind. Um diese Effekte zu entwirren und zu verstehen, wird die kohärente lichtinduzierte Ladungstrennung in einem Pseudo-Basenpaar Modellsystem in **Kapitel 3** untersucht, wobei sich zeigt, dass die N-H Streckschwingungen zur Elektronenbewegung koppeln und Populationsübertragung vom exzitonischem zum ladungstrennten Zustand vorantreiben. Durch Isotopenaustausch von H zu D werden die Frequenzen dieser Schwingung verschoben, was allerdings nicht zum Unterdrücken des kohärenten Ladungstransfers führt, aber zur Änderung der Elektronenoszillationen, was Resonanzen mit zusätzlichen Molekülschwingungen erlaubt, die daher ebenso zum Prozess koppeln. Zusätzlich ist dynamische Symmetriebrechung für kohärenten Ladungstransfer nötig, während gemeinsame Elektronen- und Kernrotationsbewegung Austausch von Drehimpuls zwischen den beiden suggeriert.

Die lichtinduzierte Elektroneninjektion von einem angeregten Farbstoffmolekül auf NDI Basis in eine  $\text{TiO}_2$  Elektrode inklusive expliziter Lösungsmittelmoleküle wird in **Kapitel 4** untersucht. Um solch herausfordernde Systeme simulieren zu können, wird eine quanten-klassische, semiempirische Methode genutzt, welche Kernbewegungen mittels DFTB bestimmt und diese mit einer AO-MO Quantenpropagation von angeregtem Elektron und Elektronenloch auf Basis eines erweiterten Hückel Hamiltonoperators kombiniert. Der Einfluss der Kernbewegungen, Konformations- und Trajektorienmittelung sowie explizite

Solvatation wird geklärt: Kernbewegung und Mittelung von Konformationen und Trajektorien sind nach diesen Ergebnissen notwendig, um den Injektionsprozess zufriedenstellend zu beschreiben, während explizite Solvatation wichtig für die korrekte Konformationsraumerhebung ist. Farbmoleküle auf NDI-Basis mit drei unterschiedlichen Ankergruppen werden, diese Erkenntnisse nutzend, in Bezug zu deren Injektionseigenschaften bewertet, wobei das NDI-Molekül mit Brenzkatechin als Anker am vielversprechendsten scheint.

**Kapitel 5** beschäftigt sich mit der Oxidation von Wasser zu elementarem Sauerstoff und Protonen durch Rutheniumhaltige Wasseroxidationskatalysatoren. Gründliche computergestützte Untersuchungen des Katalysezyklus – inklusive Analyse der freien Enthalpien und des bevorzugten Reaktionsmechanismus - mit unterschiedlichen Funktionalen und dem semiempirischen GFN-xTB zeigen, dass alle untersuchten Methoden den experimentellen Reaktionsmechanismus vorhersagen, die freien Enthalpien jedoch stark von diesen abhängig sind. Obwohl das B3LYP Funktional am zuverlässigsten scheint, limitieren hohe Kosten dessen Anwendbarkeit. Aus diesem Grund wird ein effizienter Workflow, bestehend aus Geometrien und Frequenzen bestimmt durch GFN-xTB und Energien mit dem hybriden B3LYP Funktional, entwickelt und getestet, um freie Enthalpien entlang des Katalysezyklus zu bestimmen. Diese Kombination ergibt Werte, die gut mit B3LYP errechneten, aber auch mit experimentellen Redoxpotentialen übereinstimmen, bei einer Verringerung der Rechenkosten um zwei Größenordnungen. Diese Beschleunigung macht computergestützte Voraussagen von Oxidationspotentialen oder längere Moleküldynamiken mit expliziten Lösungsmittelmolekülen durchführbar.

Die Problematik von Rückübertragung des voneinander getrennten Elektrons und Elektronenlochs, was Rekombination begünstigt und dadurch die Effizienz senkt, ist das Thema des **6. Kapitels**. Um dieses Problem anzugehen, werden eine Reihe von ladungstrennenden Farbstoffen mit Donator- $\pi$ -Akzeptor Struktur mit Polyphenyldonator, Fluorenbrücke und Perylenmonoimidakzeptor, auf die Effizienz

derer räumlichen Ladungstrennung untersucht, welche Rücktransfer unterdrückt. Donatoren aus Triphenylamin (TPA) ergeben dabei eine größere räumliche Trennung der Ladungen als aus Diphenylamin (DPA). Einfügen eines zusätzlichen Fluorens in der  $\pi$ -Brücke führt auch zu besserer Ladungstrennung, wobei ein drittes Fluoren die Effizienz nicht weiter steigert. Ein besserer Transfer des Elektronenlochs kann auch durch Entkopplung der Komponenten durch Konjugationsunterbrechung mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen Methylgruppen erreicht werden, wobei Methylierung des Fluorens und dadurch Entkopplung aller drei Komponenten die deutlichste Verbesserung im Vergleich zum planaren Molekül darstellt. Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen werden dann zur *in silico* Optimierung der ladungstrennenden Farbstoffe genutzt, was zu einer eindrucksvollen Steigerung der Elektronenlochübertragung führt.

Zum Abschluss der Arbeit gibt **Kapitel 7** einen Über- und Ausblick, in welchem Ergebnisse und Methoden der Kapitel zusammengeführt werden und demonstriert wird, dass *in silico* Simulationen von lichtinduzierten Prozessen in Photoanodensystemen inklusive Elektrode, Farbstoff und Wasseroxidationskatalysator in Reichweite scheinen. Zusammenfassend können computergestützte Simulationen wertvolle Einblicke in fundamentale, lichtinduzierte Prozesse geben und zur Evaluierung einer großen Anzahl potenzieller molekularer Komponenten, sowie Optimierung derer Eigenschaften und Schnittstellen in einer DS-PEC genutzt werden, um ohne aufwändige synthetische Darstellung experimentelle Forschung anzuleiten.